

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

①

(11)Publication number : 2001-172488

(43)Date of publication of application : 26.06.2001

(51)Int.Cl.

C08L 67/02

C08J 5/00

C08L 67/04

(21)Application number : 2000-305351

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 04.10.2000

(72)Inventor : ITO HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 11283818 Priority date : 05.10.1999 Priority country : JP

(54) BIODEGRADABLE POLYESTER RESIN COMPOSITION AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a biodegradable polyester resin composition having high crystallization rate and excellent moldability.

SOLUTION: The biodegradable polyester resin composition contains (A) a biodegradable polymer containing an aromatic dicarboxylic acid as an essential constituent unit and (B) an aliphatic polyester.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-172488
(P2001-172488A)

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ド* (参考)
C 0 8 L 67/02	Z B P	C 0 8 L 67/02	Z B P
C 0 8 J 5/00	C F D	C 0 8 J 5/00	C F D
C 0 8 L 67/04	Z B P	C 0 8 L 67/04	Z B P

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-305351(P2000-305351)

(22) 出願日 平成12年10月4日 (2000. 10. 4)

(31) 優先権主張番号 特願平11-283818

(32) 優先日 平成11年10月5日 (1999. 10. 5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 伊藤 宏

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

(54) 【発明の名称】 生分解性ポリエステル樹脂組成物とその用途

(57) 【要約】

【課題】 結晶化速度が速く、成形性に優れた生分解性を有するポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 この生分解性ポリエステル樹脂組成物は、芳香族ジカルボン酸を必須構成単位として含む生分解可能なポリマー (A) と脂肪族ポリエステル (B) とを含んでなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芳香族ジカルボン酸を構成単位として含む生分解可能なポリマー (A) と脂肪族ポリエステル (B) とを含んでなる、生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 2】 生分解可能なポリマー (A) と脂肪族ポリエステル (B) とが、別々に合成し溶融混練によりエステル交換させた形で、含まれている、請求項 1 に記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】 生分解可能なポリマー (A) が、アジピン酸もしくはそのエステルおよび／またはテレフタル酸もしくはそのエステルを構成単位として含むポリマーである、請求項 1 または 2 に記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】 脂肪族ポリエステル (B) が、炭素数 2 ～ 6 の脂肪族ジカルボン酸成分と炭素数 2 ～ 4 の脂肪族グリコール成分とから得られる脂肪族ポリエステルである、請求項 1 から 3 までのいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1 から 4 までのいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物から得られる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、生分解性ポリエステル樹脂組成物とその用途に関する。詳しくは、成形加工性と引き裂き性が改良された生分解性ポリエステル樹脂組成物とその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】 生分解性ポリエステルとしては、従来より、脂肪族および芳香族ポリエステルにおいて数多く知られている。脂肪族ポリエステルとしては、一般に生分解性が認められており、その特徴を生かして繊維、成型品、シートやフィルムに使用できることが、特開平 7-11517 号公報、特開平 6-170941 号公報などに提案されている。一方、生分解性を有する芳香族ポリエステルは、例えば特表平 5-507109 号公報、特表平 10-508640 号公報、特表平 11-500157 号公報などに開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、本発明者らは、かねてより脂肪族ポリエステルの成形加工性について研究を行っていたところ、重大な問題点が 2 つあることが見出された。第 1 番目として、脂肪族ポリエステルは、工業上の生産性の点から見ると、タックフリー時間が長く成形性に劣ること。すなわち、射出成型時には、タックフリー時間が長いと金型内で十分な結晶化が起きず製品の変形、表面外観の不良、最悪の場合は金型から離型できないという問題があった。また、フィルムの成形、例えばインフレーションフィルムの成形においては、ダイスから押し出され成形されたフィルムを巻

き取る際、タックフリー時間が長くフィルム同士が融着する問題があった。

【0004】 これらの問題に関しては、本発明者らはかねてより研究を重ねた結果、いくつかの知見が得られ、その一つとして特開平 8-120165 号公報を提案した。特開平 8-120165 号公報は、結晶化速度が速く、成形性に優れた生分解性を有するポリエステル樹脂組成物を提供するものであった。しかし、この方法によりポリエステル樹脂の結晶化速度は速められたことは確認されたものの、実際に成形を行うとこれだけでは不十分であることが判明した。なお、本発明で言うタックフリー時間とは溶融状態の樹脂が冷却固化され、表面の粘性がなくなるまでの時間である。なお、測定法については後述する。

【0005】 第 2 番目として、さらに脂肪族ポリエステルは、耐熱性が悪く、加熱溶融して塑性加工する成型品としての使用には問題を残していることが判明した。さらに、上記の成形加工性以外に、フィルムにしたときの耐引き裂き性についても改良が望まれていた。例えば、食料品店や飲食店から出る生ゴミをコンポスト化する際、生分解性樹脂性のゴミ袋が使用されるが、魚の骨のような尖ったものが混じっているとゴミ袋を突き刺し、裂けるといった問題があった。一方、芳香族ジカルボン酸を必須構成単位として含む生分解可能なポリマー (A) 自体は既に公知であるが、これら従来公知のポリマーは、タックフリー時間が短く、成形性については実用上問題はないものの、引張強度が十分でなかったり、さらには芳香族ジカルボン酸を多く含むため土壌中などでの生分解性が低く、特に河川での生分解性を想定した活性汚泥中での生分解性は著しく悪いことが判明した。

【0006】 また、比較的速い生分解速度を要求される小規模のコンポスト化装置に対応するにはコンポスト中での生分解に劣ることが判明した。芳香族ジカルボン酸を必須構成単位として含む生分解可能なポリマー (A) の生分解性を向上させるために芳香族ジカルボン酸成分を減らすことも考えられるが、生分解性を満足させるほど芳香族ジカルボン酸成分を減らすと融点の低下を招いたり、結晶性に乱れが生じ、耐熱性や成形加工性が低下してしまう問題が生ずる。したがって、本発明は、以上のような状況に鑑みて、上記の従来の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の問題点を解決し、タックフリー時間が短く耐熱性に優れ、成形性と耐引き裂き性の改良された新規で有用な生分解性ポリエステル樹脂組成物とその用途を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、かかる現状に鑑み、上記問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、芳香族ジカルボン酸を必須構成単位として含む生分解可能なポリマー (A) と脂肪族ポリエステル (B) とを含んでなる組成物を開発することにより、上記の目的

を達成した。したがって、本発明にかかる生分解性ポリエステル樹脂組成物は、芳香族ジカルボン酸を必須構成単位として含む生分解可能なポリマー (A) と脂肪族ポリエステル (B) とを含んでなる。

【0008】本発明の樹脂組成物が成形性および耐引き裂き性と生分解性を両立できた理由は、生分解性に優れる脂肪族ポリエステル (B) と成形性および耐引き裂き性に優れる芳香族ジカルボン酸を必須構成単位として含む生分解可能なポリマー (A) とを所定の比率で組成物とすることにより、(A) 成分と (B) 成分が、所謂、「海島構造」となるためであると考えられる。成形加工時および成形物として使用している間は、(A) 成分により成形性および耐引き裂き性に優れ、その使命を終え、環境中やコンポスト中に放出されると、組成物中の (B) 成分が速やかに生分解する。一方、(B) 成分が生分解によりなくなることによって微粒子となった (A) 成分は環境中に残るが、これも表面積が著しく増大した結果、短時間で生分解すると考えられる。

【0009】該樹脂組成物のタックフリー時間は、3秒〜30秒であることが好ましい。また、該樹脂組成物は、下記式 (I) で表される分子量保持率が 0.8 以上であることが好ましい。

$$\text{分子量保持率} = X/Y \quad \cdots (I)$$

(上式において、Xは150℃、4時間加熱試験後の数平均分子量、Yは加熱試験前の数平均分子量を表す。) 本発明にかかる成形体は、芳香族ジカルボン酸を構成単位として含む生分解可能なポリマー (A) と脂肪族ポリエステル (B) とを含んでなる生分解性ポリエステル樹脂組成物から得られる。

【0010】該成型体のプラスチックの引張試験 (ASTM-D882-90 (A法)) において引張速度 1000mm/分で測定したときの靱性が 49N/mm² 以上であることが好ましい。より好ましくは 98N/mm² 以上である。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に用いる、芳香族ジカルボン酸を必須構成単位として含む生分解可能なポリマー

(A) としては、特に限定されず、例えば数平均分子量 5,000〜100,000の芳香族ジカルボン酸を必須構成単位として含む生分解可能なポリマーであって、その数平均分子量は、より好ましくは 10,000〜80,000、最も好ましくは 20,000〜50,000であり、その融点は 60〜200℃、より好ましくは 80〜160℃、最も好ましくは 95〜160℃である。前記芳香族ジカルボン酸を必須構成単位として含む生分解可能なポリマー (A) の例としては、ポリエステル、ポリエステルエーテル、ポリエステルアミド、ポリエーテルエステルアミドなどがあげられる。

【0012】本発明でいう生分解性あるいは生分解可能とは次のように定義される。すなわち、生分解可能なポ

リマー (A) または脂肪族ポリエステル (B) または生分解性ポリエステル樹脂組成物が、ISO14851、ISO14852、ISO14855、化審法の生分解性試験 (MITI法) のいずれかの試験法で試験して、60%以上、好ましくは 70%以上の生分解度のものであることと定義される。芳香族ジカルボン酸を必須構成単位として含む生分解可能なポリエステル (A) は、例えば、主としてテレフタル酸もしくはそのエステルおよび/またはアジピン酸もしくはそのエステルと、炭素数 2以上のグリコール、エステル形成可能な基を少なくとも 3個有する化合物、スルホネート化合物、ヒドロキシカルボン酸、ジイソシアネート、ビスオキサゾリンあるいはジビニルエーテルとを用いて、公知の方法 (例えば特表平5-507109、特表平10-508640、特表平11-500157) により得ることができる。

【0013】また、汎用飽和ポリエステルと生分解性ポリエステルとを別々に合成したのち、各ポリエステルの公知の方法 (例えば特開平9-3180) により溶融混練、エステル交換することで、生分解可能なポリマー

(A) とすることもできる。汎用飽和ポリエステルとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ (1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリ (1,4-シクロヘキサジメチレンエチレンテレフタレート)、ポリ (1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレートイソフタレート)、ポリ (エチレンナフタリンジカルボキシレート) などが挙げられる。生分解性ポリエステルとしては、例えばポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンオキザレート、ポリブチレンオキザレート、ポリネオペンチルオキザレート、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンセバケート、ポリヘキサメチレンセバケート、ポリグリコール酸やポリ乳酸などのようなポリ (α-ヒドロキシ酸) またはこれらの共重合体、ポリ (ε-カプロラクトン) やポリ (β-プロピオラクトン) のようなポリ (ω-ヒドロキシアルカノエート)、ポリ (3-ヒドロキシブチレート)、ポリ (3-ヒドロキシバリレート)、ポリ (3-ヒドロキシカプロレート)、ポリ (3-ヒドロキシヘプタノエート)、ポリ (3-ヒドロキシオクタノエート) のようなポリ (β-ヒドロキシアルカノエート) とポリ (4-ヒドロキシブチレート) などが挙げられる。生分解性ポリエステルの数平均分子量は 5,000〜200,000、好ましくは 10,000〜100,000、さらに好ましくは 30,000〜80,000、最も好ましくは 50,000〜80,000である。

【0014】芳香族ジカルボン酸を必須構成単位として含む生分解可能なポリエステルエーテルは、例えば、主

としてテレフタル酸もしくはそのエステルおよび／またはアジピン酸もしくはそのエステルと、炭素数2以上のグリコール、ポリエーテルポリオール、エステル形成可能な基を少なくとも3個有する化合物、スルホネート化合物、ヒドロキシカルボン酸、ジイソシアネート、ビスオキサゾリンあるいはジビニルエーテルを用いて、公知の方法（例えば特表平10-508647、特表平11-500468）により得ることができる。芳香族ジカルボン酸を必須構成単位として含む生分解可能なポリエステルアミドは、例えば、主としてテレフタル酸もしくはそのエステルおよび／またはアジピン酸もしくはそのエステルと、炭素数2以上のグリコール、アミノ-C2～C12-アルカノール又はアミノ-C5～C10-シクロアルカノール、ジアミノ-C1～C8-アルカン、エステル形成可能な基を少なくとも3個有する化合物、スルホネート化合物、ヒドロキシカルボン酸、天然のアミノ酸、ポリアミド、ジイソシアネート、ビスオキサゾリンあるいはジビニルエーテルを用いて、公知の方法（例えば特表平10-512006、特表平11-500762）により得ることができる。

【0015】テレフタル酸もしくはそのエステルの一部を例えばイソフタル酸、フタル酸又は2, 6-ナフタレンジカルボン酸、好ましくはイソフタル酸、又はエステル誘導体、例えばジ-C1～C6-アルキルエステル、特にジメチルエステル又はそれらの混合物の少なくとも1種と換えることができる。アジピン酸もしくはそのエステルの一部を、他の脂肪族C4～C10-又は脂環式C5～C10-ジカルボン酸、例えばコハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸又はセバシン酸又はそれらのエステル誘導体、例えばジ-C1～C6-アルキルエステル又はその無水物、例えば無水コハク酸、又はそれらの混合物、好ましくはコハク酸、無水コハク酸、セバシン酸、及びジ-C1～C6-アルキルエステル、例えばそれらのジメチル、ジエチル、ジ-n-プロピル、ジイソブチル、ジ-n-ペンチル、ジネオペンチル、ジ-n-ヘキシルエステル、とくにコハク酸ジメチルの少なくとも1種で換えることができる。

【0016】炭素数2以上のグリコールとしては、C2～C6-アルカンジオール及びC5～C10-シクロアルカンジオール、例えばエチレングリコール、1, 2-及び1, 3-プロパンジオール、1, 2-及び1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール又は1, 6-ヘキサジオール、特にエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール及び1, 4-ブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール及びこれらの混合物より成る群から選択される。ポリエーテルポリオールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレン

グリコール、及びこれらの共重合体、好ましくはジエチレングリコール、トリエチレングリコール及びポリエチレングリコールである。数平均分子量は250～8000、好ましくは600～3000の範囲内である。

【0017】エステル形成可能な基を少なくとも3個有する化合物としては、酒石酸、クエン酸、マレイン酸、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ポリエーテルトリオール、グリセロール、トリメシン酸、トリメリット酸又は無水物、ピロメリット酸又は二無水物及びヒドロキシイソフタル酸及びこれらの混合物より成る群から選択される。スルホネート化合物としては、スルホネート基を含有するジカルボン酸のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩又はそのエステル形成性誘導体、好ましくは、5-スルホイソフタル酸のアルカリ金属塩又はその混合物、特に好ましくはナトリウム塩である。

【0018】ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、D-、L-又はD, L-乳酸、6-ヒドロキシヘキサノイック酸、その環状誘導体、例えばグリコリド（1, 4-ジオキサン-2, 5-ジオン）、D-又はL-ジラクチド（3, 6-ジメチル-1, 4-ジオキサン-2, 5-ジオン）、p-ヒドロキシ安息香酸及びそのオリゴマー及びポリマー、例えばポリ-3-ヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、ポリラクチド及びポリ-3-ヒドロキシ酪酸及びポリヒドロキシ吉草酸であり、特に好ましくは、低分子量で環状のその誘導体がポリエステル製造のために使用できる。

【0019】天然アミノ酸としては、グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、トリプトファン、フェニルアラニン並びにそれらから得られるオリゴマー及びポリマー、例えばポリアスパラギン酸イミド及びポリグルタミン酸イミド、好ましくはグリシンがあげられる。ポリアミドとしては、4～6個の炭素原子を有するジカルボン酸及び4～10個の炭素原子を有するジアミン、例えばテトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン及びデカメチレンジアミンの重縮合によって得られるものを使用する。このなかで好ましいポリアミドは、ポリアミド-46、ポリアミド-66及びポリアミド-610である。

【0020】生分解可能なポリマー（A）を製造するに際しては、ポリエステル、ポリアミドを製造する際に通常使用されている触媒を使用する。この触媒としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、カドミウム、マンガン、鉄、ジルコニウム、バナジウム、イリジウム、ランタン、セレンなどの金属、およびこれらの有機金属化合物、有機酸の塩、

金属アルコキシド、金属酸化物などが挙げられる。好ましくは、有機酸の塩、金属アルコキシド、アセチルアセトネートである。特に好ましい触媒としては、酢酸カルシウム、ジブチル錫オキシド、テトラブチルチタネート、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモンである。これらの触媒は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

【0021】このようにしてえられた生分解可能なポリマー (A) はさらにジイソシアネート、ビスオキサゾリン、あるいはジビニルエーテルと反応させてもよい。ジイソシアネートとしては、トリレン 2, 4-ジイソシアネート、トリレン 2, 6-ジイソシアネート、4, 4'-及び 2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレン 1, 5-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキシルメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びメチレンビス (4-イソシアナトシクロヘキサン) よりなる群から選択されるジイソシアネート、好ましくは、ヘキサメチレンジイソシアネートが使用できる。原則的に、3より小さくない官能性を有するイソシアヌレート及び/又はビウレット基を有して良い3官能性のイソシアネートを使用することも又はジイソシアネート化合物を部分的にトリ-又はポリイソシアネートと換えることも可能である。

【0022】ビスオキサゾリンとしては、例えば、2, 2'-ビス- (2-オキサゾリン)、2, 2'-メチレン-ビス- (2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレン-ビス- (2-オキサゾリン)、2, 2'-トリメチレン-ビス- (2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレン-ビス- (2-オキサゾリン)、2, 2'-ヘキサメチレン-ビス- (2-オキサゾリン)、2, 2'-30 オクタメチレン-ビス- (2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレン-ビス- (4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレン-ビス- (2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレン-ビス- (2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレン-ビス- (4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、ビス- (2-オキサゾリニルシクロヘキサン) スルフィド、ビス- (2-オキサゾリニルノルボルナン) スルフィド等が挙げられる。これらの中から一種または二種以上を用いることができる。

【0023】ジビニルエーテルとしては、例えば、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジビニルエーテル及び1, 4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルよりなる群から選択される。本発明に用いる脂肪族ポリエステル (B) としては、特に限定されず、例えば数平均分子量 10, 000 ~ 100, 000 の脂肪族ポリエステル、好ましくは、25, 000 ~ 100, 000、さらに好ましくは、40, 000 ~ 100, 000、さらに好ましくは、50, 000 ~ 100, 000 である。脂肪族ポリエステル

(B) が、炭素数 2~6 の脂肪族ジカルボン酸成分と炭素数 2~4 の脂肪族グリコール成分とから得られる脂肪族ポリエステルであると、好ましい。

【0024】また前記脂肪族ポリエステル (B) は、

i) 多塩基酸 (あるいはそのエステル) とグリコールを重縮合する方法、ii) ヒドロキシカルボン酸 (あるいはそのエステル) を重縮合する方法、iii) 環状酸無水物と環状エーテルを開環重合する方法、iv) 環状エステルを開環重合する方法等で得られる。i) の方法で用いられる多塩基酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、ダイマー酸あるいはそれらのエステル等が挙げられ、グリコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール等が挙げられる。また、グリコール成分の一部としてポリオキシアルキレングリコールを使用することも可能であり、例えばポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコールおよびこれらの共重合体が例示される。これらのうちで、得られるポリエステルの融点、生分解性、経済性を考慮するとコハク酸とエチレングリコールおよび/またはコハク酸と 1, 4-ブタンジオールの組合せが好ましい。

【0025】ii) の方法で用いられるヒドロキシカルボン酸としては、例えばグリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピオン酸、3-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、5-ヒドロキシ吉草酸、3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸、クエン酸、リンゴ酸あるいはそれらのエステル等が挙げられる。重縮合反応としては通常のエステル交換法またはエステル化法さらには両方の併用によっても何らさしつかえない。iii) の方法で用いられる環状酸無水物としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水シトラコン酸、等が挙げられる。iii) の方法で用いられる環状エーテルとしては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリン、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、テトラヒドロフラン、オキセパン、1, 3-ジオキソランなどが挙げられる。これらのうちで、得られるポリエステルの融点、生分解性、経済性を考慮すると無水コハク酸とエチレンオキシドの組合せが好ましい。重合触媒としては、特に限定はなく、通常ポリエステルを開環重合する際に使用するものを用いる。例えばテトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコ

ニウム、テトラ-*i*so-プロポキシジルコニウム、テトラ-*i*so-ブトキシジルコニウム、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*t*-ブトキシジルコニウム、トリエトキシアルミニウム、トリ-*n*-プロポキシアルミニウム、トリ-*i*so-プロポキシアルミニウム、トリ-*n*-ブトキシアルミニウム、トリ-*i*so-ブトキシアルミニウム、トリ-*sec*-ブトキシアルミニウム、モノ-*sec*-ブトキシ-*i*so-プロポキシアルミニウム、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、テトラエトキシチタン、テトラ-*i*so-プロポキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*sec*-ブトキシチタン、テトラ-*t*-ブトキシチタン、トリ-*i*so-プロポキシガリウム、トリ-*i*so-プロポキシアンチモン、トリ-*i*so-ブトキシアンチモン、トリメトキシボロン、トリエトキシボロン、トリ-*i*so-プロポキシボロン、トリ-*n*-プロポキシボロン、トリ-*i*so-ブトキシボロン、トリ-*n*-ブトキシボロン、トリ-*sec*-ブトキシボロン、トリ-*t*-ブトキシボロン、トリ-*i*so-プロポキシガリウム、テトラメトキシゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウム、テトラ-*i*so-プロポキシゲルマニウム、テトラ-*n*-プロポキシゲルマニウム、テトラ-*i*so-ブトキシゲルマニウム、テトラ-*n*-ブトキシゲルマニウム、テトラ-*sec*-ブトキシゲルマニウム、テトラ-*t*-ブトキシゲルマニウムなどの金属アルコキド；五塩化アンチモン、塩化亜鉛、臭化リチウム、塩化すず（IV）、塩化カドミウム、三フッ化ホウ素ジエチルエーテルなどのハロゲン化物；トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、トリ-*i*so-ブチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウム；ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛などのアルキル亜鉛；トリアリルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの三級アミン；リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイタングステン酸などのヘテロポリ酸およびそのアルカリ金属塩；酸塩化ジルコニウム、オクチル酸ジルコニール、ステアリン酸ジルコニール、硝酸ジルコニールなどのジルコニウム化合物等が挙げられ、中でもオクチル酸ジルコニール、テトラアルコキシジルコニウム、トリアルコキシアルミニウム化合物が特に好ましい。重合は、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロエタンなどの不活性溶媒中での溶液重合や塊状重合等の方法により行うことができる。

【0026】iv)の方法で用いられる環状エステルとしては、例えばβ-プロピオラクトン、β-メチルβ-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラ

クトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。iv)の方法における開環重合は公知の開環重合触媒を用い、溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行うことができる。このような脂肪族ポリエステル（B）を得る方法のなかで比較的短い時間で工業的に効率よく製造できる方法として、iii)の環状酸無水物と環状エーテルを開環重合する方法が好ましい。

【0027】i)、ii)、iii)またはiv)の方法によって得られたポリエステルも数平均分子量が10000よりも低い場合、さらにエステル交換反応で高分子量化しても良いし、種々の鎖延長剤と反応させて高分子量化しても良い。鎖延長剤としては、イソシアナート化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物、オキサゾリン化合物、多価金属化合物、多官能酸無水物、リン酸エステル、亜リン酸エステル等が挙げられ、一種、または二種以上を組み合わせてもよい。鎖延長剤とポリエステルとの反応方法は特に制限はないが、ポリエステルの適当な溶媒に溶かして鎖延長剤と反応させる方法、ポリエステルを加熱溶融させて鎖延長剤と反応させる方法などが挙げられる。

【0028】本発明の組成物の製造方法としては、生分解可能なポリマー（A）を脂肪族ポリエステル（B）を製造する際に混練する方法、脂肪族ポリエステル（B）を生分解可能なポリマー（A）を製造する際に混練する方法、生分解可能なポリマー（A）と脂肪族ポリエステル（B）を別々に製造して混練によりエステル交換する方法などが適用可能であるが、生分解可能なポリマー

（A）と脂肪族ポリエステル（B）がなるべく反応してランダム化しないように生分解可能なポリマー（A）と脂肪族ポリエステル（B）を別々に製造して混練する方法が望ましい。上記混練としては、溶融混練が好ましい。

【0029】生分解可能なポリマー（A）と脂肪族ポリエステル（B）の混練比率は、これらの質量比で1/99～99/1の比率になるようにするのが好ましい。結晶化速度と耐引き裂き性および生分解性を考慮すると、5/95～70/30がより好ましく、10/90～50/50がさらに好ましい。本発明の組成物を得るためには、公知の装置を用いることができる。縦型反応装置では、ヘリカルリボン翼や螺旋状変形パフルの付いた反応釜を挙げることができる。横型反応装置では、変形翼を連ねた攪拌軸を並べて配置した横型1軸或いは2軸混練装置を挙げることができる。

【0030】また、バッチ式あるいは連続式でも良い。バッチ式としては例えば、マックスブレンド翼式リアクタ（住友重機械工業（株）製）、スーパーブレンド翼式リアクタ（住友重機械工業（株）製）、逆円錐リボン翼式リアクタ（三菱重工業（株）製）、ねじり格子翼式リアクタ（（株）日立製作所製）を挙げるができる。連続式では例えばパイボラック（住友重機械工業（株）製）、日立メガネ翼重合機（（株）日立製作所製）、日

立格子翼重合機（（株）日立製作所製）、セルフクリーニング式リアクタ（三菱重工業（株）製）、横型二軸式リアクタ（三菱重工業（株）製）、KRCニーダー（（株）栗本鉄工所製）、TEX-K（（株）日本製鋼所製）やプラスチックの押出成形あるいは脱揮等に広く用いられている一軸又は二軸の押出機等を挙げることができる。

【0031】本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物の数平均分子量は、通常、5,000～200,000、好ましくは、10,000～100,000、さらに好ましくは、20,000～80,000である。本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて他の成分、例えば結晶核剤、顔料、染料、耐熱剤、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、帯電防止剤、安定剤、充填剤、強化材、難燃剤、可塑剤、他の重合体を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物は、タックフリー時間が短く、成形性も良好であるので、押し出し成形、射出成形、中空成形、真空成形等の通常の成型方法に適用することができ、各種部品、容器、資材、器具、フィルム、シート、繊維等の成型品とすることができる。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、例中の部は重量部を表わす。実施例で実施した評価方法は以下の通りである。結果をまとめて表1に示した。

（分子量）ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）を用いてポリスチレン換算の数平均分子量を測定した。

（融点）DSCにて測定した。

【0033】（タックフリー時間）130℃、1470×10⁴Pa、2分間の条件で圧縮成形機により厚さ100～200μmのフィルムを作成し、得られたフィルムを2cm×2cmの試料に切り抜いた。この試料を厚さ40μmのアルミカップに入れ、130℃のオーブンに5分間放置し溶融させた。このアルミカップを40℃にしたホットプレートに置き、その時点からアルミカップ内のフィルム表面を金属スパテルの先端でおさえては離す操作を繰り返した。前記アルミカップをホットプレートに置いた時から前記フィルム表面にスパテルで押さえることによるくぼみが見えなくなるまでの時間を計測し、その時間をタックフリー時間とした。

【0034】（分子量保持率）130℃、1470×10⁴Pa、2分間の条件で圧縮成形機により厚さ100～200μmのフィルムを作成し、得られたフィルムを2cm×2cmの試料に切り抜いた。この試料を23℃、相対湿度65%の恒温恒湿室で150℃にしたホットプレートに置き、4時間放置後、GPCにより数平均分子量を求め、式（I）に代入して、分子量保持率を求めた。

分子量保持率=X/Y ……(I)

（式中、Xは、150℃、4時間加熱試験後の数平均分子量、Yは、加熱試験前の数平均分子量を表す。）

（引張試験）130℃、1470×10⁴Pa、2分間の条件で圧縮成形機により厚さ100～200μmのフィルムを作成した。このフィルムをダンベルに打ち抜き、ASTM-D882-90（A法）に準じて引張速度1000mm/分で引張破断強度、引張弾性率、破断伸び、靱性を測定した。

【0035】（生分解性試験）130℃、1470×10⁴Pa、2分間の条件で圧縮成形機により厚さ100～200μmのフィルムを作成し、得られたフィルムを土壌を仕込んだプランター中に埋設して、一日一回散水し23℃、相対湿度65%の恒温恒湿室中に保存し、100日後の外観変化を観察した。なお、土壌は箕面市小野原および吹田市西御旅町で採取したもの、腐葉土を3:1:3の割合で混合したものを使用した。結果は下記の通りに記載した。

【0036】

○：10%以上の重量減少があった。

△：3～10%の重量減少があった。

×：3%未満の重量減少があった。

（参考例1）1,4-ブタンジオール146.0g、アジピン酸218.8g、および錫ジオクトエート（ニッカオクチックス錫：日本化学産業（株）製）0.0016gを窒素雰囲気下で230～240℃の範囲内の温度で反応させた。反応で生成した水のほとんどを蒸留により除去した後に、チタンテトラブトキシド（モノマー）0.0003gを反応混合物に添加した。系内を減圧にし、過剰の1,4-ブタンジオールを1時間かけて留去した。

【0037】得られたポリマー46.3g、テレフタル酸ジメチル103.7g、1,4-ブタンジオール103.7g、ポリエチレングリコール（分子量600：和光純薬工業（株）製）115.2g、およびチタンテトラブトキシド（モノマー）0.37gを容器中、窒素雰囲気下で攪拌しながら徐々に180℃に加熱した。この処理の間に、エステル交換で生成されたメタノールを蒸留によって除去した。混合物を窒素雰囲気下で攪拌速度を上げながら230℃で3時間にわたって加熱し、かつさらに1時間後に50重量%のリン酸水溶液0.074gを添加した。圧力を2時間にわたって6.67×10⁵Paに減少させ、かつさらに2.67×10⁵Pa未満、240℃で1時間維持し、その一方で過剰量の1,4-ブタンジオールを蒸留によって除去し、プレポリマー（1）を得た。

【0038】得られたプレポリマー（1）30.6gを窒素雰囲気下で180℃に加熱した。さらに攪拌しながら、ヘキサメチレンジイソシアネート0.23gを添加し、かつさらにこの混合物を30分間攪拌し、生分解可

能なポリマー(1)を得た。

(参考例2) 参考例1のプレポリマー(1) 15.3gを平板状攪拌装置のついた100ml平底フラスコに入れ、系内を真空ポンプで 0.0133×10^5 Paに保ち、加熱した。オイルバスの温度を230℃に保ち、3時間攪拌した。次にオイルバスの温度を200℃に保ち、ヘキサメチレンジイソシアネート0.26gを添加し、かつさらにこの混合物を30分間攪拌し、生分解可能なポリマー(2)を得た。

【0039】(参考例3) 100LのSUS製反応器に無水コハク酸32.5 $\times 10^3$ 部およびオクチル酸ジルコニール371.0部を加え、窒素置換を行った。次いで攪拌下にSUS製反応器を徐々に130℃まで昇温して無水コハク酸を溶解し、同温度でSUS製反応器内の圧力を39.2 $\times 10^4 \sim 78.5 \times 10^4$ Paに維持しながら、酸化エチレン16.5 $\times 10^3$ 部を1時間あたり3.14 $\times 10^3$ 部の添加速度で5.25時間にわたって連続的に導入した。酸化エチレン導入後130℃で1.0時間熟成反応をおこない重合生成物を得た。得られた重合生成物の収率を求めたところ100.0%であった。また、GPC測定による数平均分子量は25100であった。

【0040】引き続き、得られた重合生成物を窒素化で別の100LSUS製反応器に移し、亜リン酸ジフェニル474.0部を加え、1.47 $\times 10^5 \sim 3.87 \times 10^5$ Paの減圧下、60rpm、ジャケット温度280℃の条件で1.7時間反応させ、脂肪族ポリエステル(1)を得た。GPC測定による数平均分子量は54700であった。

(実施例1) 参考例1で得られた生分解可能なポリマー(1) 15.0部と参考例3で得られた脂肪族ポリエステル(1) 15.0部、結晶核剤としてタルク(LMP

100、丸尾カルシウム(株)製) 1.2部、界面活性剤としてステアリン酸リチウム0.15部および酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](IRGANOX 1010、チバガイギー社製)0.15部を、ラボプラストミル((株)東洋精機製作所製)を用いて、30rpm、ヒーター温度130℃の条件下で5分間混合し、生分解性ポリエステル樹脂組成物(1)を得た。

【0041】(実施例2) 実施例1の生分解可能なポリマー(1)を生分解可能なポリマー(2)に変えた他は実施例1と同様にして、生分解性ポリエステル樹脂組成物(2)を得た。

(実施例3) 実施例1の生分解可能なポリマー(1)の量を1.2g、脂肪族ポリエステル(1)の量を28.8gに変えた他は実施例1と同様にして、生分解性ポリエステル樹脂組成物(3)を得た。

(実施例4) 実施例1の生分解可能なポリマー(1)の量を27.0g、脂肪族ポリエステル(1)の量を3.0gに変えた他は実施例1と同様にして、生分解性ポリエステル樹脂組成物(4)を得た。

【0042】(実施例5) 実施例1の生分解可能なポリマー(1)の量を22.5g、脂肪族ポリエステル(1)の量を7.5gに変えた他は実施例1と同様にして、生分解性ポリエステル樹脂組成物(5)を得た。

(実施例6) 実施例1の生分解可能なポリマー(1)の量を7.5g、脂肪族ポリエステル(1)の量を22.5gに変えた他は実施例1と同様にして、生分解性ポリエステル樹脂組成物(6)を得た。以上の実施例および参考例の結果を、表1および表2に示す。

【0043】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
測定試料	生分解性ポリ エステル 樹脂組成物 (1)	生分解性ポリ エステル 樹脂組成物 (2)	生分解性ポリ エステル 樹脂組成物 (3)	生分解性ポリ エステル 樹脂組成物 (4)
生分解可能なポリ マー(A) : 脂肪族 ポリエステル(B) (重量比)	50:50	50:50	4:96	90:10
融点 (°C)	100	101	98	105
タックフリー時間 (秒)	11	10	29	6
引張破断強度 (N/cm ²)	1,080	1,180	2,840	1,080
引張弾性率 (N/mm ²)	153	206	291	105
破断伸度 (%)	560	570	560	620
靱性 (N/mm ²)	110	99	132	80
加熱前分子量 加熱後分子量 分子量保持率	42,000 39,000 0.93	45,000 42,000 0.93	52,000 45,000 0.87	38,000 35,000 0.92
生分解率 (%)	74	72	85	61

【0044】

* * 【表 2】

	実施例 5	実施例 6	参考例 1	参考例 3
測定試料	生分解性ポリ エステル 樹脂組成物 (5)	生分解性ポリ エステル 樹脂組成物 (6)	生分解可能 なポリマー (1)	脂肪族ポリ エステル (1)
生分解可能なポリ マー(A) : 脂肪族 ポリエステル(B) (重量比)	75:25	25:75	100:0	0:100
融点 (°C)	100	99	115	97
タックフリー時間 (秒)	19	26	2	40
引張破断強度 (N/cm ²)	1,180	1,760	1,670	3,430
引張弾性率 (N/mm ²)	94	185	80	377
破断伸度 (%)	490	520	710	550
靱性 (N/mm ²)	103	107	77	128
加熱前分子量 加熱後分子量 分子量保持率	40,000 37,000 0.93	48,000 45,000 0.94	35,000 34,000 0.97	54,000 44,000 0.81
生分解率 (%)	70	78	45	90

【0045】

【発明の効果】本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物は、結晶化速度が速く、生分解性の優れた繊維、成型品、フィルムやシート等への成形加工が容易である。本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物からなる成形体

は、繊維、成型品、フィルムやシート等に有用で、生分解性に優れ、耐熱性が良好で、引き裂き強度、引っ張り強度、靱性等の強度的にも優れている。したがって、本発明の生分解性ポリエステル樹脂成形体は、使い捨ての包装材料や日用雑貨品等に有効に使用できる。